



TITLE:

多孔性配位高分子の吸着誘起構造転移

AUTHOR(S):

田中, 秀樹

CITATION:

田中, 秀樹. 多孔性配位高分子の吸着誘起構造転移. 京都大学化学研究所
スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2018, 2017: 48-48

ISSUE DATE:

2018-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/230748>

RIGHT:

多孔性配位高分子の吸着誘起構造転移

Adsorption-induced structural transition of porous coordination polymer

京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 界面制御工学分野 田中 秀樹

多孔性配位高分子(PCP)は、骨格構造の柔軟性ゆえに、ゲート吸着と呼ばれる構造膨張を伴うガス分子の包摂挙動を示す。このゲート吸着におけるステップ状の急激な吸着量変化は、小さな圧力スイングによって大きな working capacity (w)を得ることを可能とし、さらに近年、その構造膨張に伴う吸熱が、ガス吸着熱の一部を相殺することで、正味の発熱量を低減できることが明らかとなってきた。この作用はゲート脱着(構造収縮による発熱+ガス脱着による吸熱)においても成立することから、短時間での吸脱着を繰り返す rapid pressure swing adsorption (PSA)等の吸着分離プロセスにおいて、吸/脱着を阻害する吸着材の温度上昇/降下の抑制をし、 w の増大をもたらすことが期待される。そこで本研究では、PCPの一種である ELM-11 に着目し、CO₂ 分離回収技術開発において注目されている CO₂/CH₄ 分離を想定した評価を行った。

以下の CO₂/CH₄ 分離のための PSA 操作(温度 298 K)を仮定した：(i) 500 kPa における原料ガス(CO₂:CH₄ = 50:50)の供給・吸着、(ii) 250 kPa への塔内減圧、(iii) 250 kPa の純 CO₂ ガスによる洗浄、(iv) 5 kPa での脱着、(v) 5 kPa の純 CH₄ ガスによるパージ。本研究では、操作(i)における CO₂ 選択率、および操作(iv)における熱収支を考慮した w を算出し、rigid な骨格構造を持つ材料のなかで最も有望な CO₂ 分離材料とされる HKUST-1 と ELM-11 との比較検討を行った。ここで、操作(iv)では十分に短いサイクルタイムの実現を想定し、断熱条件を仮定した。ELM-11 の CO₂・CH₄ 単成分吸着等温線および CO₂・CH₄ 混合着等温線は、ゲート吸着後の構造(open 構造)に対する grand canonical Monte Carlo シミュレーションによって求め、ELM-11 の比熱は、量子化学計算に基づいたフォノン解析により評価した。また、HKUST-1 の各物性については実験結果を用い、CO₂・CH₄ 混合吸着等温線については IAST 法により算出した。

【CO₂選択率】操作(i)における ELM-11の CO₂吸着量は HKUST-1の1/3程度であるものの、CO₂選択率は82.3と非常に大きな値となった。これは、ELM-11の open 構造が CO₂分子の包摂に適した空隙サイズ・相互作用を有しているためと考えられる。

【C_w選択率】操作(iv)は、断熱条件における 250 kPa から 5 kPa への脱着過程であって、熱力学的に等価な以下の経路により w を求めた：(I) 298 K における 250 kPa から 5 kPa への等温脱着過程、(II) 過程(I)での吸熱による吸着材の温度降下に伴う再吸着過程(5 kPa)。HKUST-1 は過程(I)において 9.48 mmol/g の CO₂ が脱着し、247 J/g の吸熱が発生する。一方、ELM-11 では 3.57 mmol/g の CO₂ が脱着し、132 J/g の吸熱が発生するものの、ELM-11 の収縮によって 55.7 J/g の発熱が生じるために、正味の吸熱量は 76.2 J/g となる。この吸熱の減少が、過程(II)における吸着材の温度降下 Δ および再吸着量に効果的に作用し、ELM-11 では $\Delta = 63.7$ K、 $w = 2.56$ mmol/g となるのに対して、HKUST-1 では $\Delta = 79.4$ K、 $w = 1.88$ mmol/g となって、ELM-11 の w が HKUST-1 に対して優越することが明らかとなった。